

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 614 738** (13) C1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК
H01C 7/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 17.04.2017)
Пошлина: учтена за 3 год с 01.01.2018 по 31.12.2018

(21)(22) Заявка: **2015157469**, 31.12.2015(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.12.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **31.12.2015**(45) Опубликовано: **29.03.2017** Бюл. № **10**

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1779192 A1, 27.12.1996. RU
2066076 C1, 27.08.1996. RU 2533551 C1,
20.11.2014. US 8467236 B2, 18.06.2013. US
4494997 A1, 22.01.1985.

Адрес для переписки:

**620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Поморцева Н.Ю.**

(72) Автор(ы):

**Мельникова Нина Владимировна (RU),
Хейфец Ольга Леонидовна (RU),
Курочка Кирилл Викторович (RU),
Зайкова Василиса Евгеньевна (RU),
Бабушкин Алексей Николаевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)**

(54) РЕЗИСТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к радио- и микроэлектронике и может быть использовано в микроэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений, где требуются переключения в течение промежутков времени от 25 до 110 минут при 10-150°C. Резистивный материал содержит сульфид серебра, нестехиометрический сульфид германия и нестехиометрический сульфид мышьяка согласно эмпирической формуле: $0,5(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot (\text{Ge}_{1+x}\text{S}) \cdot 0,5(\text{As}_{2-2x}\text{S}_3)$, где $0,4 \leq x \leq 0,8$. Материал проявляет заявленные свойства: функциональную зависимость сопротивления от времени приложения постоянной разности потенциалов, имеет времена релаксации электропроводности от 70 до 196 секунд и величину удельного электросопротивления

порядка 10^5 - 10^6 Ом·м, в интервале температур 10-150°C. 4 ил., 1 пр.

Материал	$0,5(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot (\text{Ge}_{1+x}\text{S}) \cdot 0,5(\text{As}_{2-2x}\text{S}_3)$	$(\text{Ag}_2\text{S})_x \cdot (\text{GeS})_{2(1-x)} \cdot (\text{As}_2\text{S}_3)_x$
Доля электронной проводимости σ_e/σ_Σ	0,016 – 0,134	0,05 – 0,78
Порядок величины уд. электросопр., Ом·м	$10^5 - 10^6$	$10^4 - 10^5$
Область рабочих температур, °C	10 – 150	10 - 150
Время релаксации электросопротивления, мин	11 - 100	0,5 – 9

Фиг.1

Изобретение относится к радио- и микроэлектронике и может быть использовано при изготовлении электронных устройств, элементов электронных схем с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, работающих в области температур 10-150°C.

Известен резистивный материал с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, содержащий селенид серебра, селенид германия и селенид мышьяка (патент РФ №2066076, МПК6 H01C 7/00, опубл. 27.08.1996).

Недостатком этого материала является малое, по сравнению с известным из уровня техники, значение удельного электрического сопротивления.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является резистивный материал с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, содержащий сульфид серебра, сульфид мышьяка и сульфид германия (патент РФ №1779192, МПК6 H01C 7/00, опубл. 27.12.1996).

Патентуемый резистивный материал отличается от прототипа тем, что содержит нестехиометрический сульфид германия и нестехиометрический сульфид мышьяка, добавление которых влияет на получаемый технический результат. В частности, величина удельного электрического сопротивления увеличивается на порядок, а время релаксации электросопротивления увеличивается до ~ 100 минут.

Задача изобретения состоит в создании резистивного материала с функциональной зависимостью сопротивления от времени с большим (табл. 1 Фиг. 1) временем установления тока и большим (табл. 1 Фиг. 1) сопротивлением для использования в микроэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений (резисторы с сопротивлением, зависящим от времени, переключатели и т.д.), где требуются переключения в течение промежутков времени 25-110 мин при 10-150°C.

Поставленная задача достигается за счет того, что резистивный материал содержит нестехиометрический сульфид германия и нестехиометрический сульфид серебра и отвечает общей формуле $0,5(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot (\text{Ge}_{1+x}\text{S}) \cdot 0,5(\text{As}_{2-2x}\text{S}_3)$, где $0,4 \leq x \leq 0,8$. Конкретные примеры реализации изобретения представлены в табл. 2 (Фиг. 2).

Между совокупностью существенных признаков заявленного объекта и достигаемым техническим результатом существует причинно-следственная связь, а именно нестехиометричность сульфидов германия и мышьяка при синтезе обеспечивает такие свойства материалов, как величину удельного электросопротивления порядка 10^5 - 10^6 Ом·м, величину времени релаксации электросопротивления 11-100 минут, времени релаксации электропроводности 70-196 секунд, времени установления тока 25-110 минут.

Предлагаемый резистивный материал получают из исходных компонентов, взятых в виде чистых элементов (серебро, германий, мышьяк, сера) в количествах, соответствующих приведенной выше общей формуле, спеканием при определенной температуре.

Пример. $x=0,4$. Металлическое серебро в количестве 4,3143 г, германий в количестве 4,0651 г, мышьяк в количестве 1,7978 г, сера в количестве 4,0647 г спекаются в атмосфере инертных газов при специально подобранных температурах. Готовый продукт отвечает общей формуле $0,5(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot (\text{Ge}_{1+x}\text{S}) \cdot 0,5(\text{As}_{2-2x}\text{S}_3)$, где $0,4 \leq x \leq 0,8$, и представляет собой однородный слиток красноватого оттенка с металлическим блеском и раковистым изломом, характерным для стеклообразных материалов, прозрачный на просвет при толщине менее 0,5 мм.

Аналогично получали образцы резистивного материала, составы исходных шихт и конечного продукта которых приведены в табл. 2 (Фиг. 2).

Для измерения электрических характеристик резистивного материала из полученных слитков подготовили образцы в форме прямоугольных параллелепипедов. Поляризационные зависимости электросопротивления от времени измеряли двухэлектродным методом при приложении к асимметричной ячейке с образцом постоянной разности потенциалов с указанной полярностью:

+ обратимый электрод | образец | блокирующий ионный компонент электрод | -

На Фиг. 3 изображены кривые зависимости удельного электросопротивления патентуемого резистивного материала от времени при 27°C. Зависимость 1 относится к составу с $x=0,5$, зависимость 2 - к составу с $x=0,6$.

На Фиг. 4 изображена зависимость удельной электропроводности патентуемого резистивного материала ($x=0,8$) от времени при 27°C.

Процесс плавного падения силы тока и увеличения электросопротивления со временем обусловлен постепенным подавлением ионной составляющей проводимости за счет явления поляризации. При этом подвижные ионы серебра концентрируются вблизи отрицательно заряженного электрода, создавая градиент концентрации по образцу. Наличие градиента концентрации положительно заряженных ионов серебра приводит к возникновению диффузионного потока ионов, направленного в противоположную по отношению к дрейфовому потоку ионов сторону. В стационарном состоянии дрейфовый и диффузионный потоки ионов компенсируют друг друга и через образец течет только электронный ток. Следовательно, электропроводность образца уменьшается от своей величины в нулевой момент времени, соответствующей полной (ионной и электронной) проводимости, до величины, равной электронной проводимости в установившемся поляризованном состоянии. Прикладываемая к образцу разность потенциалов выбирается меньше той величины, при которой начинается электролиз материала.

Из анализа приведенных на Фиг. 3 и Фиг. 4 поляризационных зависимостей оценивали время релаксации электросопротивления, время релаксации электропроводности и время установления тока. За время релаксации электросопротивления, как и в прототипе (патент РФ №1779192, МПК6 H01C 7/00, опубл. 27.12.1996), принимали промежуток времени от момента приложения постоянной разности потенциалов к ячейке t_0 до момента времени, когда

электросопротивление достигает 90% от величины установившегося при больших временах приложения постоянной разности потенциалов. Под временем релаксации электропроводности будем понимать время, в течение которого электропроводность уменьшается от своего начального значения в момент времени приложения постоянной разности потенциалов к ячейке t_0 в e раз. За величину времени установления тока принимали промежуток времени от момента t_0 до момента выхода электросопротивления на стационарное состояние (почти не изменяется).

Времена релаксации электропроводности патентуемых материалов получали из аппроксимации экспоненциальной функцией зависимостей удельной электропроводности от времени приложения постоянной разности потенциалов к ячейке. Кривые поляризационных зависимостей электропроводности патентуемых материалов хорошо аналитически описываются формулой двойной экспоненты

$$\sigma(t) = \sigma_0 + a \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} + b \cdot e^{-\frac{t}{t_2}}, \text{ где } t_1 \text{ и } t_2 - \text{два времени релаксации, одно из которых}$$

(меньшее) характеризует процессы релаксации в приэлектродных слоях образца, а второе (большее) характеризует процессы релаксации, связанные с особенностями атомной структуры материалов (Н.В. Мельникова, К.В. Курочка, О.Л. Хейфец, Н.И. Кадырова, Я.Ю. Волкова. Известия РАН. Серия физическая. - 2015. - Т. 79, №6. - С. 790-794). Усредненное время релаксации электропроводности рассчитывалось путем аппроксимации поляризационных зависимостей экспоненциальной функцией

$$\sigma(t) = \sigma_0 + a \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\tau - \text{усредненное время релаксации электропроводности}).$$

Результаты измерения электронной и ионной составляющих проводимости при 27°C, а также значения времени релаксации электросопротивления, времени релаксации электропроводности (τ) и времени установления тока для составов с различными значениями x приведены в табл. 2 (Фиг. 2).

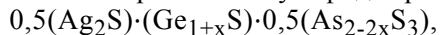
Результаты исследования доли электронной компоненты проводимости, величины удельного электросопротивления, времени релаксации электросопротивления и области рабочих температур в заявляемом материале и в материале, являющемся прототипом, представлены в табл. 1 (Фиг. 1).

Из табл. 1 (Фиг. 1) следует, что величина электросопротивления материалов $0,5(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot (\text{Ge}_{1+x}\text{S}) \cdot 0,5(\text{As}_{2-2x}\text{S}_3)$ превышает величину электросопротивления материалов, являющихся прототипом, на порядок, а время релаксации электросопротивления патентуемых материалов заметно превышает время релаксации электросопротивления материалов, являющихся прототипом.

Такое увеличение значения сопротивления позволяет применять заявляемые материалы в качестве резисторов в микроэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений, где требуется функциональная зависимость сопротивления от времени, большие значения сопротивления и большие времена релаксации при 10-150°C.

Формула изобретения

Резистивный материал, содержащий сульфиды серебра, германия и мышьяка, отличающийся тем, что он содержит нестехиометрический сульфид мышьяка и нестехиометрический сульфид германия согласно эмпирической формуле:



где $0,4 \leq x \leq 0,8$.

РЕЗИСТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Таблица 1

Материал	$0,5(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot (\text{Ge}_{1+x}\text{S}) \cdot 0,5(\text{As}_{2-2x}\text{S}_3)$	$(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS})_{2(1-x)}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$
Доля электронной проводимости σ_e/σ_Σ	0,016 – 0,134	0,05 – 0,78
Порядок величины уд. электросопр., Ом·м	$10^5 - 10^6$	$10^4 - 10^5$
Область рабочих температур, °C	10 – 150	10 - 150
Время релаксации электросопротивления, мин	11 - 100	0,5 – 9

Фиг.1

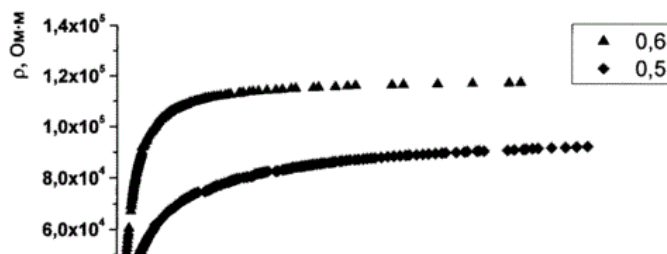
Таблица 2

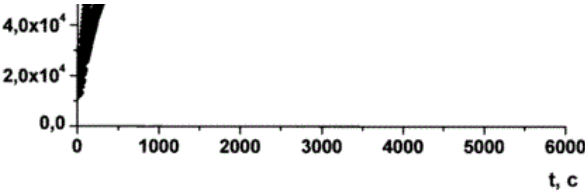
№ продукта	Состав исходной шихты, г				Значение x	Состав продуктов, атомных %		
	Ag	Ge	As	S		Ag ₂ S	Ge _{1+x} S	As _{2-2x} S ₃
1	4,3143	4,0651	1,7978	4,0647	0,4	25	50	25
2	3,5946	3,6305	1,2492	3,2069	0,5	25	50	25
3	3,5952	3,8718	1,0003	3,2070	0,6	25	50	25
4	3,5965	4,1135	0,7488	3,2070	0,7	25	50	25
5	4,3150	5,2270	0,6000	3,8485	0,8	25	50	25
Характеристики продукта								
№ продукта	$\sigma_e, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\sigma_i, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	σ_e/σ_Σ	Время релаксации электропроводности (τ), сек	Время релаксации электросопротивления, мин	Время установления тока, мин		
1	$5,08 \cdot 10^{-7}$	$2,07 \cdot 10^{-5}$	0,02	73	50	55		
2	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	0,13	93	35	50		
3	$8,49 \cdot 10^{-6}$	$6,03 \cdot 10^{-5}$	0,12	70	11	25		
4	$2,88 \cdot 10^{-7}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	0,02	196	100	110		
5	$3,33 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	0,02	82	60	63		

Фиг.2

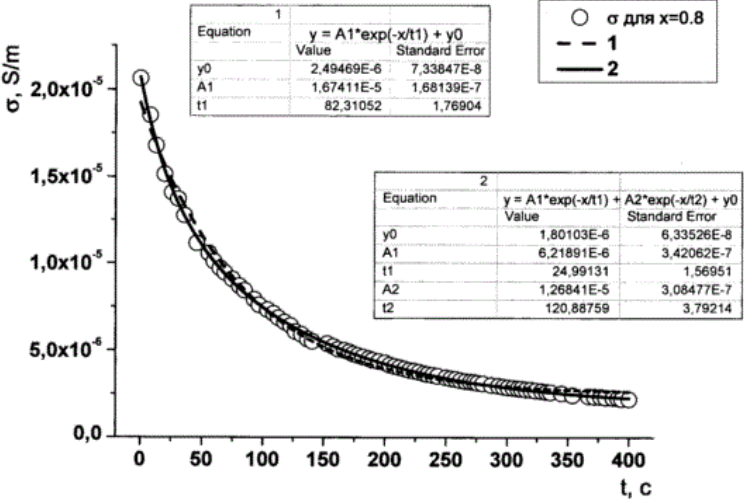
1/2

РЕЗИСТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ





Фиг.3



Фиг.4